

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-299213

(43)Date of publication of application : 11.12.1990

(51)Int.Cl.

H01G 9/02
// C08G 61/12
C25D 13/08
C25D 13/18

(21)Application number : 01-119791

(71)Applicant : NIPPON CHEMICON CORP

(22)Date of filing : 13.05.1989

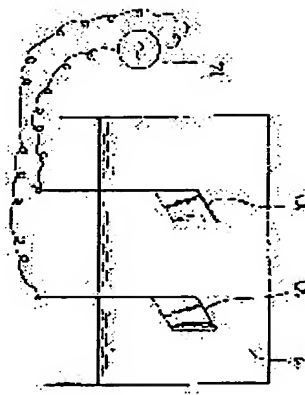
(72)Inventor : SHIMADA AKIHIRO
NAGASAWA SUSUMU
YOKOYAMA YUTAKA
ANDO SUSUMU

(54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive both formation of a polymerized film of stabilized quality and improvement in efficiency of the whole process of manufacture by a method wherein electrolytic polymerization is conducted on pyrrole in an electrolyte under the condition of AC electrolysis.

CONSTITUTION: Using a chemically formed lead attached aluminum chemically formed foil 10, an operation of electrolytic polymerization is conducted at the normal temperature in a bath 12, consisting of an electrolyte which is formed by dissolving pyrrole monomer into 0.1M/l of a BST/AN solution (provided that BST indicates borodisalicylic acid triethylamine salt or triethylammonium borodisalicylate, and AN indicates acetonitrile), using an AC power source 14. Subsequently, a cathode is led out using conductive paste, formed into a manufactured article by providing an outer covering with resin and a solid electrolytic capacitor is manufactured. As a result, the improvement both in formation of polymerization film of stabilized quality and efficiency in the whole manufacturing process can be achieved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2826341号

(45) 発行日 平成10年(1998)11月18日

(24) 登録日 平成10年(1998) 9 月11日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 G 9/028

H 0 1 G 9/02

3 3 1 H

C 2 5 D 13/08

C 2 5 D 13/08

13/18

13/18

Z

請求項の数 3 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平1-119791

(22) 出願日 平成1年(1989) 5 月13日

(65) 公開番号 特開平2-299213

(43) 公開日 平成2年(1990)12月11日

審査請求日 平成8年(1996) 4 月26日

(73) 特許権者 999999999

日本ケミコン株式会社

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(72) 発明者 島田 品宏

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 長沢 進

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 横山 豊

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 浜田 治雄

審査官 大澤 孝次

最終頁に続く

(64) 【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】電解酸化による表面酸化被膜を有する化成箔上へのピロールの電解重合を行うことにより形成されるポリピロール膜を固体電解質とする固体電解コンデンサを製造するに際し、電解液中にて波形をパルス重畳または高周波重畳の正弦波または歪波とする交流電解条件下でピロールの電解重合を行うことにより、酸化被膜上に直接電解重合膜を形成させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】正弦波または歪波の周波数を1Hz～100kHzとし、好ましくは10Hz～100kHzとし、電流密度を1mA/cm²～1A/cm²とする交流電解条件下でピロールの電解重合を行う請求項1記載の方法。

【請求項3】常法によりピロールの化学重合を行った後に、ピロールの電解重合を交流によって行う請求項1記

2

載の方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、導電性高分子であるポリピロールを固体電解質として使用する固体電解コンデンサの製造方法に関し、更に詳しくは、化成箔上へのピロールの電解重合工程を改良して、電解重合の容易化および確実化を図る固体電解コンデンサの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

電解コンデンサは、小形、大容量、安価で整流出力の平滑化等に優れた特性を示し、各種電気・電子機器の重要な構成要素の1つである。一般に電解コンデンサには電解液式と固体式とがあり、前者が、陽極と陰極との間に電解液を介在させるのに対し、後者は、二酸化マンガ

リピロールのような導電性の酸化物または有機物を固体電解質として介在させる。電解液式の電解コンデンサは、液状の電解質を使用するイオン伝導によるため、高周波領域において著しく抵抗が増大しインピーダンスが増大する。したがって、高周波特性の点では、固体電解コンデンサの方が格段に優れている。

固体電解コンデンサに用いる固体電解質としては、固体電解質自体の導電性や安定性、並びに用いる固体電解質の性質によって規定される電解コンデンサの静電容量(Cap)、誘電正接($\tan\delta$)、漏れ電流(LC)、等価直列抵抗(ESR)等の指標から、ポリピロールが最も優れていると考えられる。

ポリピロールを固体電解質として用いる固体電解コンデンサは、例えば、特開昭63-173313号に記載されている。一般に、この種の固体電解コンデンサを製造する際は、化学的重合および電解重合により陽極箔上にポリピロールの薄膜を形成し、その後この表面に銀ペーストのような導電ペーストを用いて端子を接着して対極リードを取出し、エポキシ樹脂等で外装してコンデンサ製品を作製する。

誘電体酸化被膜上にピロールの電解重合膜を形成させるに際しては、習慣的に直流電流が使用されている。これは、ポリピロールの電解コンデンサの固体電解質としての使用が開発される以前に、電解コンデンサの固体電解質としての使用以外を目的として一般的にピロールの電解重合を行う場合に直流電流が常用されていたことが踏襲されたものと考えられる。

ピロールの電解重合は、直流および交流のいずれによっても行うことができるが、誘電体酸化被膜上にポリピロールの電解重合膜を形成させる際には、誘電体酸化被膜の物理化学的特徴を十分に考慮する必要があることがこれまで看過されていた。従来は習慣的に直流による電解重合を行っていたために、誘電体酸化被膜上に直接電解重合膜を形成させることは困難であった。アルミニウム酸化被膜である誘電体被膜は実質的に絶縁体であり、このような絶縁膜に対しては、直流電流の流れを期待する直流による電解重合は必ずしも合理的なものとはいえない。

直流による電解重合のみでは誘電体酸化被膜上におけるポリピロール膜形成が必ずしも十分ではないため、従来は電解重合を行う前に化学重合を行うことによりポリピロールを予備重合させる工程が不可欠であった。ポリピロール重合膜形成に真に必要な工程は電解重合工程であるため、化学的重合工程のような予備的工程を省略または簡略化することができれば、製造効率の向上を図り得ると考えられる。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、導電性高分子であるポリピロールを固体電解質として使用する固体電解コンデンサを製造するに際し、化成箔上へのピロールの電解重合工程を改良して、

絶縁体たる誘電体酸化被膜の物理化学的特徴により合致した方法で電解重合によるポリピロール重合膜の形成を行い、ピロール重合工程の容易化、簡略化および確実化を図り、これにより安定した品質の重合膜形成を期すると共に製造工程全体の効率向上を図る固体電解コンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明によれば、電解酸化による表面酸化被膜を有する化成箔上へのピロールの電解重合を行うことにより形成されるポリピロール膜を固体電解質とする固体電解コンデンサを製造するに際し、電解液中にて交流電解条件下でピロールの電解重合を行うことにより、酸化被膜上に直接電解重合膜を形成させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法が提供される。

波形をパルス重畳または高周波重畳の正弦波または歪波とし、正弦波または歪波の周波数を1Hz~100kHz、好ましくは10Hz~100kHzとし、電流密度を1mA/cm²~1A/cm²とする交流電解条件下でピロールの電解重合を行えば好適である。

気相重合のような常法によりピロールの化学重合を行った後に、ピロールの電解重合を交流によって行うこともできる。

電解酸化による表面酸化被膜を有する化成箔は、通常は表面を電解酸化によって酸化被膜誘電体に変えて化成したアルミニウムフィルムとする。

ピロールモノマを0.01~3.0M/lの濃度で電解重合用溶媒に溶解すれば好適である。

電解重合用支持電解質を0.01~2M/lのBST/AN溶液(ただし、BST:ボロジサリチル酸トリエチルアミン塩またはトリエチルアンモニウムボロジサリチレート、AN:アセトニトリル)とすれば好適である。その他、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン等を電解重合用溶媒として使用することができる。なお、交流電解の電解液は、基本的には直流の電解液と同様のものを使用し得る。

交流による電解重合は、好ましくは常温により行う。

気相重合は、例えば、10%の(NH₄)₂S₂O₈水溶液に含浸した後、常温(10~30℃)常圧下でピロール蒸気中に10分間放置することにより行う。

前記した方法によって化成箔上にポリピロール重合膜を形成させた後、常法により素子化し、封止して製品化する。

[作用]

アルミニウム酸化被膜である誘電体被膜は実質的に絶縁体であり、このような絶縁膜に対しては、直流による電解重合は必ずしも合理的なものではない。絶縁膜上へ重合膜を形成させる場合、交流の方が容易に電流を流すことができる。本発明による方法は、実質的に絶縁体である誘電体被膜の物理化学的性質により合致するものである。

直流による電解重合のみでは誘電体酸化被膜上におけるポリピロール膜形成が必ずしも十分ではないため、従来は電解重合を行う前に化学重合を行うことによりポリピロールを予備重合させる工程が不可欠であった。本発明によれば、ポリピロール重合膜形成に真に必要な電解重合工程がより充実したものとなるため、化学的重合工程のような予備的工程を省略または簡略化することができる、製造効率の向上を図ることができる。

直流による電解重合を行う場合は、電流が一方向にしか流れないため、1回の電解重合で1枚の化成箔しか処理できない。すなわち、一方の極を化成箔とし、他方の極は化成箔以外の適当な対極とする必要がある。これに対し、交流による電解重合を行う場合は、対極を必要とせず、両方の極を化成箔とすることができ、1回の電解重合で2枚の化成箔を処理することができるため、製造効率が向上する。

〔発明の効果〕

本発明によれば、導電性高分子であるポリピロールを固体電解質として使用する固体電解コンデンサを製造するに際し、化成箔上へのピロールの電解重合工程を改良して、絶縁体たる誘電体酸化被膜の物理化学的特徴により合致した方法で電解重合によるポリピロール重合膜の形成を行い、ピロール重合工程の容易化、簡略化および確実化を図り、これにより安定した品質の重合膜形成を期すると共に製造工程全体の効率向上を図る固体電解コンデンサの製造方法が提供される。

〔実施例〕

以下に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。
実施例1

第1図に示すように、50Vで化成した2.2mm巾×10mmの大きさのリード付きアルミニウム化成箔10を用い、0.1M/lのピロールモノマを0.1M/lのBST/AN溶液中に溶解した電解液からなる浴12中にて、交流電源14を使用し、常温で交流による電解重合を行った。交流電解条件は、10mA/cm²、20Hz、60分とした。その後、導電ペーストで陰極を取出し、樹脂で外装して製品化し、固体電解コンデンサを製造した。

実施例2

電解重合を行う前に、10%(NH₄)₂S₂O₈水溶液に含浸後、常温・常圧下でピロール蒸気雰囲気中に10分間放置す

ることにより気相化学重合を行った以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを製造した。

比較例1

交流による電解重合を行う代りに直流による電解重合を行い、直流電解条件として0.1M/l BST-AN溶液、0.1M/lピロール、5mA/cm²、60分とする以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを製造した。

比較例2

交流による電解重合を行う代りに直流による電解重合を行い、直流電解条件として比較例1と同様とする以外は実施例2と同様にして固体電解コンデンサを製造した。

以上のようにして製造したポリピロール固体電解コンデンサの製品特性の測定結果を次の表に示す。

製品特性

	Cap(μF)	tan δ	LC(μA)	ESR, 100KHz(Ω)
実施例1	1.25	0.021	0.03	0.16
実施例2	1.62	0.018	0.03	0.14
比較例1	0.54	0.020	0.05	0.35
比較例2	1.50	0.021	0.03	0.15

製品特性に関して検討すると、交流による電解重合のみを行う実施例1と、直流による電解重合に化学重合を加えた比較例2とを比較した場合、本発明による方法では直接酸化被膜上へ電解重合を行うため、特に含浸率の点では不利であるが、他の特性については同程度であり、製品としては十分な固体電解コンデンサを得ることができ、製造工程の簡略化という目的は少くとも達成されている。製品特性の観点から見た場合には、交流電解重合のみの実施例1は、直流電解重合のみの比較例1より優れるが、直流電解重合に化学重合を加えた比較例2にはやや劣るといえる。交流電解による電解重合に化学重合を加えた実施例2は、直流による電解重合に化学重合を加えた比較例2より良好であり、実際の製造に際しては、要求される製品特性と製造コストとを勘案して、適切な製造方法を選択すべきである。

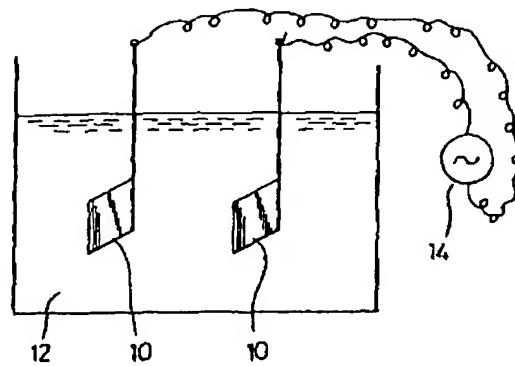
【図面の簡単な説明】

第1図は交流電解重合の概略を示す図である。

10…化成箔、12…浴

14…交流電源

【第1図】



フロントページの続き

(72)発明者 安藤 進
東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
日本ケミコン株式会社内

(56)参考文献 特開 昭63-173313(JP,A)
特開 昭63-48750(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁸, DB名)
H01G 9/028